

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-197640

(43)Date of publication of application : 29.08.1991

---

(51)Int.Cl.

C22C 27/02  
C22C 1/00  
C22C 1/02  
C23C 14/34

---

(21)Application number : 01-334805

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1989

(72)Inventor : OBATA MINORU

KOBANAWA YOSHIKO

---

## (54) HIGH PURITY TANTALUM MATERIAL AND ITS PRODUCTION AND TANTALUM TARGET USING THE SAME

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high purity Ta material usable for semiconductor device by melting Ta refined by an iodide decomposition method in high vacuum.

CONSTITUTION: Ta is refined by an iodide decomposition method. This Ta is melted in high vacuum of  $\leq 5 \times 10^{-5}$  mbar, by which a high purity Ta material in which oxygen content is regulated to  $\leq 50$  ppm and also the contents of Fe, Ni, and Cr are regulated to  $\leq 0.05$  ppm, respectively, is obtained. If the Ta refined by an iodide decomposition method is further refined by an electron beam melting method, a high purity Ta ingot minimal in contamination with oxygen and nitrogen can be prepared. By using this Ta material, a Ta target of arbitrary shape can be produced.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(A)10300650139

A

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-197640

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>  
C 22 C 27/02  
1/00  
1/02  
C 23 C 14/34

識別記号  
103

序内整理番号  
J 7371-4K  
H 7727-4K  
7727-4K  
9046-4K

⑬ 公開 平成3年(1991)8月29日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑭ 発明の名称 高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

⑮ 特 願 平1-334805  
⑯ 出 願 平1(1989)12月26日

⑰ 発明者 小 畑 謙 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱ 発明者 小 塙 佳 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出願人 株式会社 東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代理人 弁理士 附近 審佑 外1名

### 明細書

#### 1. 発明の名称

高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲット

#### 2. 特許請求の範囲

① 脱溶質含有量が50ppm以下、錆、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材。

② ヨウ化物分解法により精製したタンタルを $5 \times 10^{-1}$ abar以下の真空中で溶解することを特徴とする請求項1記載の高純度タンタル材の製造方法。

③ 電子ビーム溶解法により溶解することを特徴とする請求項2記載の高純度タンタル材の製造方法。

④ 請求項1記載の高純度タンタル材を用いてなることを特徴とするタンタルターゲット。

#### 3. 発明の詳細な説明

##### (発明の目的)

(実質上の利用分野)

本発明は、半導体装置に使用される高純度タンタルとその製造方法及びそれを用いたスパッタターゲットに関する。

##### (従来の技術)

現在、VLSIの蓄積キャパシタ材料として、 $Ta_2O_5$ に代わり酸化タンタル( $Ta_2O_x$ )薄膜が検討されている。 $Ta_2O_x$ は $TaO_x$ に比べ約6倍の比誘電率を持つので、キャパシタ面積を小さくすることができる。しかし $Ta_2O_x$ は $TaO_x$ に比べリード電流が大きい。あるいは構造化したときに実効的な比誘電率が下がってしまう、等の理由から、これまで使われなかった。この $Ta_2O_x$ 薄膜は反応性スパッタリング法、CVD法などにより成長されるが、反応性スパッタリングの場合には、タンタルターゲットを用いてアルゴン、酸素混合気体中スパッタリングを行ない成長される。

一方VLSIの電極材料として、Mo、Wなどの高融点金属シリサイドが使われてきているが、次回の電極材料として $Ta$ シリサイドが検討されてきている。 $Ta$ シリサイド膜を形成するには、いくつ

かの方法があるが、多結晶シリコン上にTa膜をつけ、その後シリコンとTaを反応させ自己結合的にTaシリサイドを形成する際には、純Taターゲットが使われる。

一般にVLSIに用いられる金属材料中の次のような不純物は電子に悪影響を及ぼすので、高純度であることが要求される。

- a. Na, Li等のアルカリ金属(界面特性の劣化)
- b. U, Tb等の放射性元素(ソフトエラー)
- c. Fe, Cr等の重金属(界面接合のトラブル)

ところで、現在工業的に製造されているタンタルターゲットは、電解法などにより精製したタンタルを精製してタンタルインゴットとし、それをターゲットに加工している。しかしながら、上述の元素を多量に含有しているためLSI用としては使用できない。これらの元素は微量でも電子の特性に悪影響を及ぼすので、さらにタンタルを高純度化し、これを用いたタンタルターゲットを製造検討する必要があった。

(発明が解決しようとする課題)

### 特開平3-197640 (2)

従来の技術で製造したタンタルは不純物濃度が高く、LSI用材料として使用できない。そこで、本発明では半導体装置に使用可能な高純度タンタル材とその製造方法及びそれを用いたタンタルターゲットを提供することを目的とする。

#### (発明の構成)

##### (要題を解決するための手段)

すなわち、本発明は、鐵鋼含有量が50ppm以下、鉄、ニッケル、クロムの各元素の含有量が0.05ppm以下であることを特徴とする高純度タンタル材及びこれを用いたタンタルターゲットである。

さらに本発明は、この高純度タンタル材の製造方法であって、ヨウ化物分解法により精製したタンタルを $5 \times 10^{-4}$ atm以下の真空中で精製することを特徴とする高純度タンタル材の製造方法である。

#### (作用)

LSIの集積度の上昇、電子の微細化に対応して、電気抵抗の増大による信号遮断が問題にな

ってきており、このようなことを背景に、次期電極材料は、電気抵抗が低いことが求められる。ところで、高純度金属シリサイド膜中の鐵鋼は、電気抵抗を増加させる。特に近年、成膜プロセス中の汚染が非常に少くなり、ターゲット中の不純物がそのまま膜中の不純物濃度に反映するようになってきている。そこで我々は、Taターゲット中の鐵鋼濃度と反応性Taシリサイド膜の比率の関係を詳細に調べた。

まず多結晶シリコン上に0.1μmのTaターゲット膜を成膜し1000°CでランプアニールしTaシリサイド膜を形成した。Taターゲットの鐵鋼濃度は、それぞれ30ppm, 50ppm, 100ppm, 250ppm, 400ppmである。他の不純物は、ほぼ同等の濃度である。このようにして成膜したTaシリサイド膜の比抵抗と鐵鋼濃度の関係を示したのが、第1図である。この結果から明らかのように鐵鋼を100ppm以上含むと比抵抗が鐵鋼濃度の増加とともに高くなる。このように、反応性Taシリサイド膜の比抵抗を低く抑えるには、Taターゲット中の鐵鋼濃度は、50

ppm以下でなければならない。

一方SiO<sub>2</sub>に代わる蓄積キャパシタ材料としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を用いる場合、最も大きい問題は、リーク電流が大きい点である。最近リーク電流がターゲット中の不純物濃度と関連のあることがわかつってきた。特に鐵鋼が非常に高くなってきた場合に、鐵鋼不純物の影響が顕著になってくる。そこでリーク電流に与える重金属不純物の影響について調べるため、成膜プロセスの異なる3種類のターゲットを用いて反応性スパッタによりTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>薄膜を作製した。それぞれの鉄、ニッケル、クロムの濃度を第1表に示す。

第1表

	Fe	Ni	Cr	Mn	Mo	Ru
ターゲット A	<0.05	<0.05	0.05	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット B	0.2	0.1	0.2	<0.1	<0.01	0.01
ターゲット C	10	5	15	<0.1	<0.01	0.01

この第1表に示した以外の元素の濃度はA, B,

C共にはば用である。またその層厚は、すべて約15nmとした。このそれぞれの膜の電界とリーグ電流密度の関係を第2図に示す。鉄、ニッケル、クロムの濃度が最も低いターゲットAを用いて成膜したTa<sub>x</sub>O<sub>y</sub>は、ターゲットB、Cを用いたものに比べてリーグ電流が極めて低く重金属元素の低減が、リーグ電流を抑えるのに有効であり、それぞれの濃度を1.35ppm以下とする必要がある。

このようにVLST用のタンタルターゲットは、ナトリウム、カリウムおよびウラン、トリウムの低減も重要であるが、鈷、錳、重金属元素の低減もしくしなければならない。こうした仕様を満たす高純度ターゲットは以下のようなプロセスにより製造することができる。

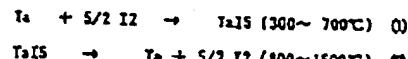
上述のような高純度タンタルターゲットは、ヨウ化物分解法と電子ビーム溶解を組み合わせることにより製造した高純度タンタル材より得ることができる。このヨウ化物分解法は化学着脱法の一例であり、タンタルをはじめチタン、ジルコニウム、ハフニウム等の活性金属の特異に使用される

ヨウ素は再び原料のタンタルと反応してタンタルをフィラメント上に還ぶ。この間に、原料のタンタル中の不純物はタンタルよりヨウ素との反応性がないため原料中に残存し、原理的には純粋なタンタルのみがフィラメント上に還ばれる。ヨウ化物分解法による高純度タンタルは、この上のような方法で着脱が行われる。各種金属ヨウ化物の蒸気圧は蒸気圧で大きく依存し、タンタルヨウ化物の生成蒸気圧(300~700°C)においてはTa、K、U、Nb、Fe、Crのヨウ化物の蒸気圧は非常に低くこれより着脱効果が高くなる。

一方、電子ビーム溶解法は、蒸気圧の差を利用して不純物を分離する方法である。特に蒸気圧の高いナトリウム、カリウムなどは着脱効果が高い。前述したヨウ化物分解法で精製されたチタンは、電子ビーム溶解によりさらに精製される。溶解は、 $5 \times 10^{-4}$ bar以下の高真空中で行われるため酸素や空気による汚染も少なく高純度のタンタルインゴットを作ることができる。このインゴットを鍛造、機械加工により任意の形状の~~ターゲット~~ターゲット

特開平3-197640 (3)

方法である。需要は次式①、②の反応を利用して行われる。



すなわち、タンタルはヨウ素と300~700°Cの温度でTaI<sub>5</sub>を生成する(①式)。さらにTaI<sub>5</sub>は800~1500°Cの高溫で前記の式に示すようにタンタルとヨウ素に分解する性質を有する。第3図は、このヨウ化物分解法による高純度タンタルの製造装置の一例である図中の1は、原料のタンタル4とヨウ素5を収容する反応容器である。2はフィラメントであり、7a、7bの接続子を介して電源6に接続され、通常加熱により800~1500°Cの温度に加熱される。反応容器全体は恒温槽3の中に入れられ、300~700°Cに保持される。この恒温槽3においては、前述のように①式の反応によって、タンタルとヨウ素が反応してTaI<sub>5</sub>を生成する。TaI<sub>5</sub>はフィラメント上での式に示すヨウ素とタンタルに分解し、フィラメント上にタンタルが析出し。ヨ

トに仕上げる。

(実施例)

第3図に示すハステロイ鋼の反応容器内に原料として市販のタンタルとヨウ素を入れ、約550°Cに加熱した恒温槽の中にいた。直径2.0mmのタンタル製フィラメントを直接通常加熱により約1000°Cに加熱しフィラメント上にタンタルを析出させた。105時間後フィラメントが直径25mmまで成長した。このようにして製造した高純度タンタルを $1 \times 10^{-4}$ barの真空中で電子ビーム溶解を行ないさらに精製した。その後鍛造、機械加工によりターゲットに仕上げた。原料、ヨウ化物分解法後、電子ビーム溶解後の分析値を第2表に示す。

(以下余白)

ଓଡ଼ିଆ ୩-୧୯୭୬୧୦ (୪)

图は  $T_{\text{a}}=0$ 、導波のリーキ電流の電界強さ依存性を示す特性図。图3図は従来のヨウ化物分解法の製造装置の概略図である。

1--反応容器.	2--フィラメント
3--底面板.	4--タンタル
5--ヨウ素.	6--電極
7a, 7b--接続子	

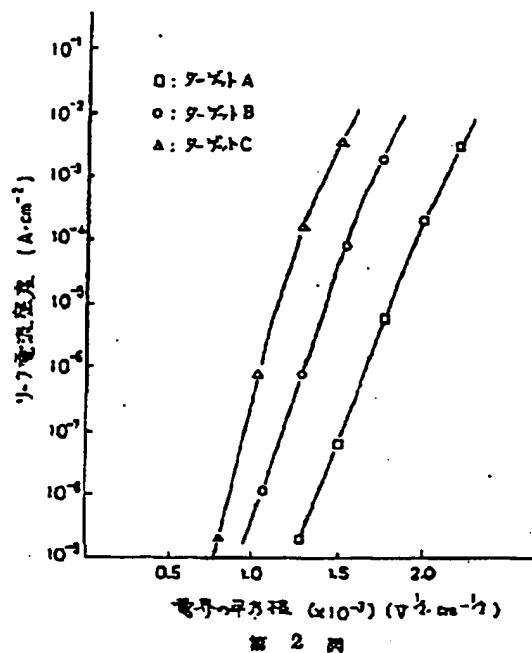
代理人 井理士 附近道佑  
四 松山尤之

Figure 1: A graph showing the relationship between the concentration of  $Ta_9-X\% + Ta_{20\%}$  (ppm) on the x-axis and the diffusion coefficient of  $Ta_9-X\% + Ta_{20\%}$  in  $Ta_{20\%}$  (D01) ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{s}$ ) on the y-axis. The x-axis ranges from 0 to 400 ppm, and the y-axis ranges from 30 to 50  $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{s}$ . The data points show a non-linear increase in diffusion coefficient with concentration, eventually leveling off.

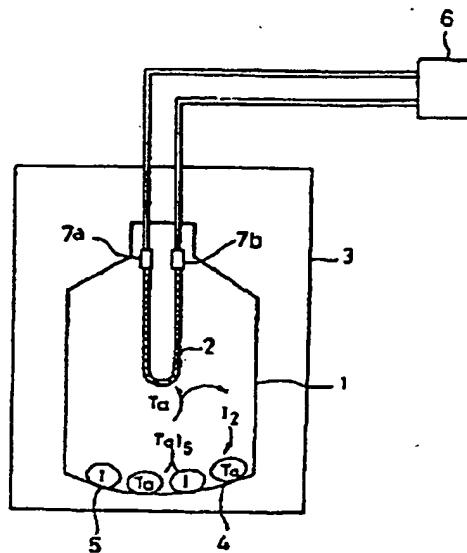
Ta 9-X% + Ta 20% concentration (ppm)	Diffusion coefficient ( $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{s}$ )
0	30
20	35
40	38
60	42
80	45
100	47
120	48
140	49
160	50
180	50.5
200	51
220	51.5
240	52
260	52.5
280	53
300	53.5
320	54
340	54.5
360	55
380	55.5

第六章

特許平3-197610 (5)



第 2 図



第 3 図